

PREPARATION OF FLUOROCOPOLYMER

Patent Number: JP55029519
Publication date: 1980-03-01
Inventor(s): KOJIMA GEN; others: 01
Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD
Requested Patent: ☐ JP55029519
Application Number: JP19780101456 19780822
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F214/18; C08F2/16
EC Classification:
Equivalents: JP1367449C, JP61033848B

Abstract

PURPOSE: To obtain a fluorocopolymer with excellent physical properties in high efficiency, by carrying out polymerization in an aqueous medium with a specific pH in the presence of a specific perfluorovinyl ether.

CONSTITUTION: To a mixture of a fluoromonomer such as tetrafluoroethylene, fluorovinylidene and a comonomer such as propylene, hexafluoropropylene, tetrafluoroethylene is added 0.1-10 mole%, based on the total monomer mixture, of a perfluorovinyl ether of formula (M is NH₄ or alkali metal; N is 1-7), followed by carrying out polymerization in an aqueous medium of a pH of 5-10 (pref. 6-9) virtually free from surfactant in the presence of 0.005-5wt% of an initiator. Said perfluorovinyl ether of the formula can be synthesized by hydrolysing an ester or acid fluoride of the corresponding fluorovinyl ether to form the corresponding acid, followed by neutralizing to obtain the salt.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—29519

⑪ Int. Cl.³
C 08 F 214/18
2/16

識別記号

庁内整理番号
7019—4 J
6358—4 J

⑬ 公開 昭和55年(1980)3月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ フルオロコポリマーの製造方法

⑯ 発明者 田村正之

横浜市旭区鶴ヶ峰 2—59—1

⑰ 特 願 昭53—101456

⑰ 出 願 人 旭硝子株式会社

⑱ 出 願 昭53(1978)8月22日

東京都千代田区丸の内 2 丁目 1
番 2 号

⑲ 発 明 者 小島弦

⑳ 代 理 人 弁理士 内田明 外 1 名

町田市つくし野 2—11—6

明 細 書

1 発明の名称 フルオロコポリマーの製造方法

2 特許請求の範囲

1. フルオロモノマーとフッ素を含むもしくは含まないコモノマーとのそれぞれ少なくとも 1 種を重合開始剤の作用により共重合せしめてフルオロコポリマーを製造するに当り、一般式 $\text{CF}_2-\text{CF}(\text{OR})_2$ (但し、 R は 1~7 の整数、 M は H またはアルカリ金属を示す) で表わされる化合物を全モノマー混合物中に 0.1~10 モル% 存在せしめ、かつ重合反応を実質的に界面活性剤の非存在下に液相 pH を 5~10 に保持した水性媒体中で行わしめることを特徴とするフルオロコポリマーの製造方法。
2. フルオロコポリマーがエラストマーである特許請求の範囲第 1 項記載の方法。
3. フルオロモノマーが四フッ化エチレンであり、コモノマーがプロピレンである特許請求の範囲第 2 項記載の方法。

4. フルオロモノマーがフッ化ビニリデンであり、コモノマーが六フッ化プロピレンと四フッ化エチレンである特許請求の範囲第 2 項記載の方法。

5. フルオロコポリマーが熔融成形可能なフッ素系樹脂である特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

6. フルオロモノマーが四フッ化エチレンであり、コモノマーがエチレンである特許請求の範囲第 5 項記載の方法。

7. 水性媒体の pH が 6~9 である特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明はフルオロコポリマーの製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、特定のフルオロビニルエーテル化合物を一成分とするフルオロコポリマーの改良された製造方法に関するものである。

従来より、工業的に有用な含フッ素エラストマーあるいは熔融成形可能なフッ素系樹脂を提

供する各種のフルオロコポリマーが知られている。例えば、プロピレン-四フッ化エチレン系共重合体、フッ化ビニリデンと五フッ化プロピレン、六フッ化プロピレンあるいは三フッ化塩化エチレンとの共重合体、四フッ化エチレン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)共重合体などは耐熱性、耐薬品性、耐油性、電気的特性に優れた含フッ素エラストマーを与え、ガスケット、オイルシール、ローリング、パルプ弁座、スチームホース、ケミカルホース、パッキングなどの分野で利用されており、またエチレンあるいはイソブチレンと四フッ化エチレンあるいは三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレンと六フッ化プロピレンあるいはパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)などの共重合体は、熔融成形可能なフッ素系樹脂を与え、これらを押出成形、射出成形などの手法で成形した成形品は、耐薬品性、耐熱性、耐候性、低摩擦性などが要求される分野で利用されてきている。

かかるフルオロコポリマーの重合方法として

は、従来、

- (1) 界面活性剤を含有する水性媒体中での乳化重合、
- (2) 懸濁安定剤を使用する水性媒体中での懸濁重合、
- (3) フルオロクロロカーボン(フロン)などの溶媒中での溶液重合

などの手法が知られている。しかしながら、(1)の方法においては、重合中のフルオロオレフィン末端を有する成長鎖の界面活性剤への連鎖移動活性の面から、使用可能な界面活性剤の種類が高価なフッ素系のものなどに限定され、経済的に不利となるといふ欠点があり、また生成共重合体の洗浄あるいは排液処理が煩雑になるなどの難点に加えて、生成共重合体中に残存した界面活性剤が種々のトラブルの原因となるなどの欠点があつた。また(2)の方法においては、生成共重合体からの懸濁安定剤の除去が困難であり、生成共重合体の熱安定性を低下せしめたり、成形時の着色の原因となるなどの欠点があつた。

また(3)の方法においては、重合中の固形分濃度を高くすることが困難であり、経費効率が低く、さらに溶剤の回収ロスに基く不利を免れ得ないなどの欠点があつた。

一方、含フッ素エラストマーについてはその加硫性の向上の目的で、加硫部位の導入が要請され、また熔融成形可能なフッ素系樹脂については耐ストレスラック性向上の目的で、かさ高い価額を有する成分の導入が要請される。

本発明者らは、前記問題点の認識に基き、鋭意研究を重ねた結果、各種フルオロコポリマーを製造するに際し、特定のパーフルオロビニル化合物を一成分として共存せしめ、実質的に界面活性剤の非存在下に特定 pH の水性媒体中で重合反応を行わしめることにより、前記問題点が有利に解消され、物性の優れた各種フルオロコポリマーが製造可能であり、しかも特に含フッ素エラストマー系の場合には常温での硬化が可能となるという予想外の事実を見出した。

かくして、本発明は前記知見に基いて完成さ

れたものであり、フルオロモノマーとフッ素を含むもしくは含まないコモノマーとのそれぞれ少くとも1種を重合開始剤の作用により共重合せしめてフルオロコポリマーを製造するに当り、一般式 $OF_2=CF_2(OF_2)_nCOOM$ (但し、 n は1~7の整数、 M は H またはアルカリ金属を示す) で表わされる化合物をモノマー混合物中に0.1~1.0モル%存在せしめ、かつ重合反応を実質的に界面活性剤の非存在下に散相を5~10、好ましくは6~9に保持した水性媒体中で行わしめることを特徴とするフルオロコポリマーの製造方法を新規に提供するものである。

本発明の適用可能を共重合系は前記のごとく広範囲に亘るが、物性の改善効果の面から、含フッ素エラストマー系、特にプロピレン-四フッ化エチレン系共重合体、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン系共重合体および四フッ化エチレン-パーフルオロメチルビニルエーテル系共重合体に、また熔融成形可能なフッ素系樹脂、特にエチレンと四フッ化エチレンあるいは

三フッ化塩化エチレンとの共重合体に適用した場合に特に有用である。

本発明においては、一般式 $CF_2=CF(O(CF_3)_n)OOR$ で表わされる化合物を共存せしめて共重合反応を行わしめることが重要である。かかる化合物が重合時に通常の乳化重合において界面活性剤が果たす役割すなわち、共重合体粒子の水性媒体中への均一分散を可能ならしめ、さらに共重合体中に一成分として組込まれることにより、粒子自体の分散安定化を行うとともに物性改善の役割を果たす。上記一般式において n は 1~7、好ましくは 2~5、また R は H またはアルカリ金属であり、かかる化合物は、例えば特開昭52-78827号公報に記載されている一般式 $CF_2=CF(O(CF_3)_n)OOR$ (但し R はアルキル基を示す) で表わされるフルオロビニルエーテルのエステル、あるいは一般式 $CF_2=CF(O(CF_3)_n)OOF$ で表わされる酸フルオリドを加水分解して相当する酸を得、これを中和して塩とするなどの方法で合成可能である。

n のとき過硫酸塩、過酸化水素あるいはこれらと重亜硫酸塩、チオ硫酸塩、亜硫酸塩、亜硝酸塩のごとき還元剤、さらにはこれらに少量の鉄、銅、鉄塩、銅酸銅等の酸化還元触媒などを共存させた系等の無機系開始剤、またはジコハク酸パーオキシド、モノコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシドのごとき二塩基酸過酸化物、アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩等の有機系開始剤などが好ましく採用可能であり、オレフィンの種類などに応じ適宜最適のものが選定される。重合開始剤の使用量は、その種類、オレフィンの種類、共重合反応条件などに応じて適宜変更可能であるが、通常は共重合させるべき単量体全量に対して、0.005~5重量%、特に0.5~0.5重量%程度が採用される。

本発明方法において、重合温度は使用する重合開始剤の種類に応じて適宜選定され、例えば電離性放射線を用いる場合には0~100℃、過硫酸塩を用いる場合には50~90℃、また

かかる化合物の使用量は全モノマー混合物中の0.1~10モル%、好ましくは0.5~5モル%である。該使用量が少な過ぎる場合には添加効果が認められなくなり、また多過ぎる場合には、生成共重合体の物性が非添加の場合のそれから著るしく変化し、例えばゴム弾性を失ったり、耐水性、耐加水分解性、耐薬品性等が低下するなどの欠点が生ずるので不都合である。

本発明においては、共重合反応を界面活性剤の非存在下に水性媒体中で行わしめることが重要である。界面活性剤の添加は重合速度、共重合体分散液の安定性あるいは生成共重合体の各種物性などの面において何ら益がないばかりでなく、前述したごとく種々の欠点を生ずるので好ましくない。

本発明方法において、重合開始剤としては、特に限定されずに、過酸化物、アゾ化合物のごとき重合開始剤は勿論のこと、レッドックス系開始剤、電離性放射線など種々のものが例示可能であるが、水溶性開始剤、例えば過硫酸カリウ

二塩基酸過酸化物を用いる場合には60~100℃の範囲が通常採用される。またレッドックス系開始剤を使用する場合には室温付近の温度が採用可能である。重合圧力も特に限定されないが通常5~150kg/cm²、特に10~50kg/cm²の範囲が採用され得る。

本発明においては、水性媒体のpHを5~10、好ましくは6~9に保持して重合を行わしめることが重要である。液pHが高過ぎる場合には前記パーフルオロビニルエーテル化合物のビニルエーテル部分での加水分解が生じ、また低過ぎる場合には該化合物のカルボン酸塩の部分の加水分解を生ずるのでいずれも不都合である。

液pHを上記範囲に保持する方法としては、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、ホウ酸、ホウ砂、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を適宜組み合わせた緩衝剤を使用する方法などが採用可能である。

内容積 2 L のステンレス製オートクレーブに
脱酸素水 11.40 g、過硫酸アンモニウム 2.9
g、重亜硫酸ナトリウム 0.75 g、リン酸水素
二ナトリウム 11.4 g、リン酸二水素ナトリウ
ム 11.6 g および パーフルオロ-4-オキサ-
5-ヘキセン酸ナトリウム 3.76 g (0.0115
モル) を仕込んだ後オートクレーブ内の脱気、
温度調整を数回繰返してから冷却し、四フ化

・特開昭55-29519(4)

以上で行つた場合にも沈降に達した粒状の凝集状態が達成されるという特徴を有している。なお、かかる良好な凝集性が達成される理由については必ずしも明らかではないが、ラテックス粒子の外殻部への過水蒸の配向が該粒子の表層部の粘弾性的特性に何らかの影響を与えていることによるものと推察される。

以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

参考例 1 パーフルオロ-4-オキザ-5-ヘキセン酸ナトリウム

〔 $\text{CF}_3=\text{CFO}(\text{CF}_3)_2\text{COONa}$ 〕の合成

パーフルオロ-4-オキサ-5-ヘキセン酸
メチル〔 $\text{CF}_3=\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$ 〕150g (0.49
モル)と、濃塩酸54.7g (0.54モル)を16
00gのアセトンと380gの水とからなる混
合溶液に溶解せしめ、19時間還流(温度65
℃)を続けてから、アセトンを減圧留去し、さ
らにエーテル抽出を行うことによつて、生成パ
ーフルオロ-4-オキサ-5-ヘキセン酸をエ
ーテル溶液の形で回収した。つきに、25gの

エチレン／プロピレン混合ガス（モル比 $85/15$ ）をオートクレーブ温度 100°C で圧力が 1.6 kg/cm^2 に達するまで圧入した。 700 cm^3 まで昇温すると系内圧力が 2.5 kg/cm^2 に上昇した。 同温度に保持し攪拌を続け、初めの 30 分間は圧力低下は認められないが、それ以降約 5 分間に 0.5 kg/cm^2 の割合で圧力の低下が観察されるようになった。 系内圧力が 2.45 kg/cm^2 以下がったときに四フッ化エチレン／プロピレン混合ガス（モル比 $55/45$ ）を補給し系内圧力を 2.6 kg/cm^2 に戻し、かかる操作を 5.5 時間に亘つて繰返した。 なお混合ガスの補給間隔は反応の進行とともに次第に短くなり、昇温後 2 時間の時点では $2 \sim 3$ 分程度であつた。 未反応モノマーを抽出後生成共重合体は水性媒体に均一に分散したラテックスの形態で回収された。 重合開始時の反応媒体の pH は 7.5 でありまた該ラテックスの pH は 7.0 であつた。 該ラテックスの回収量は 1.408 g であり、オートクレーブ内に凝集物は認められなかつた。 電顕観察により該ラテ

クスは平均粒径約 0.1μ の球形粒子が分散したものであることがわかった。

上で得られたラテックス1200gに常温で攪拌しながら10%食塩水を調下することにより、粒径の揃ったゴム弾性を示す粒状凝集物(平均粒径約2mm)を得た。かかる凝集物は洗浄、押過、乾燥が容易であり、乾燥後の収量は157gであつた。平均重合速度は2.8g/l・hrである。

また、得られたラテックスの一部を用い、減圧蒸発法により濃縮を試みた。その結果該ラテックスは安定剤の添加なしに60重量%まで濃縮しても安定であり、さらに濃縮物は常温での2ヶ月間に亘る保存の後にも、スカムの発生、沈降物の発生などの問題を生じない安定なものであることがわかった。

【参考例2】 四フッ化エチレン-プロピレン-パーフルオロ-4-オキサ-5-ヘキセン酸ナトリウム三元共重合体の熱処理および加硫

実施例1で得られた三元共重合体を窒素気流中で300℃で10分間の加熱処理を行った。かかる処理を行った共重合体の赤外線吸収スペクトルでは処理前のスペクトルに見られる 1670cm^{-1} 付近のカルボニル基に基づく大きな吸収がほとんど消失しており、新たに 1780cm^{-1} 付近に $-O-C(=O)-O-$ に基づく吸収が出現しており、側鎖の $-O-(CH_2)_5-000H$ 基が $-O-C(=O)-O-$ に転換されていることが確認された。

上記の熱処理を行った共重合体は過酸化合物とイソシアヌール酸トリアルルの組合せからなる加硫系により、高速加硫が可能であり、耐熱性、耐スチーム性、耐薬品性に優れかつ圧縮永久歪の小さい加硫物を与えた。

比較例1

パーフルオロ-4-オキサ-5-ヘキセン酸ナトリウムを使用しない以外は実施例1と同様の操作により四フッ化エチレン-プロピレンの二元共重合反応を行わしめたが、10時間の反応後の共重合体収量は5.5gにすぎず、平

均重合速度は4.6g/l・hrであつた。またかくして得られたラテックスは塩析時に粒子相互の融着を生じ易いため常温での濃縮操作は採用できず、5℃付近まで冷却して操作する必要があつた。

比較例2

比較例1の重合操作を、乳化剤としてパーフルオロオクタン酸アンモニウム5.8gを共存せしめた状態で繰返した。この場合5時間の反応により203gの共重合体が生成し、平均重合速度は5.5g/l・hrに向上したが、ここで得られたラテックスは比較例1の場合と同様塩析時に粒子相互の融着を生じ易いものであり、常温での濃縮操作によつて生ずる固塊物は洗浄が困難であり、凝固の洗浄後乾燥して加硫した場合にも発泡および着色の現象が観察された。

【実施例2】 フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン-四フッ化エチレン-パーフルオロ-4-オキサ-5-ヘキセン酸カリウム四元共重合体の合成

内容積2Lのステンレス製オートクレーブに脱酸素水1160g、過硫酸アンモニウム2.9g、重亜硫酸ナトリウム0.75g、リン酸水素二カリウム116g、リン酸二水素カリウム116gおよびパーフルオロ-4-オキサ-5-ヘキセン酸カリウム15.8g(0.046mol)を仕込んだ後オートクレーブ内の脱気、窒素置換を数回繰返してから冷却し、フッ化ビニリデン/六フッ化プロピレン/四フッ化エチレン混合ガス(モル比4.36/4.67/9.7)をオートクレーブ温度2℃で圧力が1.6kg/cm²に達するまで圧入した。70℃まで昇温したときの到達圧力は2.7kg/cm²であり、以下同温度で攪拌を続けながら圧力が2.65kg/cm²まで低下したときにフッ化ビニリデン/六フッ化プロピレン/四フッ化エチレンの混合ガス(モル比71/12/17)を補給し圧力を2.7kg/cm²に戻す操作を2時間に亘つて繰返すことにより、平均重合速度91.8g/l・hrに相当する量の四元共重合体をラテックスの形態で回収した。電解

観察により該ラテックスは平均粒径約 0.02μ の球形粒子が分散したものであることがわかった。

上で得られたラテックスを10%塩化カリウム水溶液を用いて塩析することにより、洗浄性に優れた粒状炭素物を得た。

かくして得られた四元共重合体は、参考例2と同様の熱処理により側鎖の $-O-(C_6H_5)_2-COOH$ 基の部分を主に $-O-CF_2=CF_2-CF_2-$ の形に転換可能であり、かかる熱処理を行つた共重合体は、過酸化合物とイソシアヌール酸トリアミルの組合せからなる加硫系を使用し、受酸剤として酸化マグネシウムを10 phr程度共存せしめて加硫することにより、高速加硫が可能であり、かつ物性に優れた加硫物を与えた。

実施例3 四フッ化エチレン/エチレン/パーフルオロ-4-オキサ-5-ヘキセン酸ナトリウム三元共重合体の合成

内容積2Lのスチレンレス製オートクレーブに脱酸素水100g、1,1,2-トリクロロトリフ

ルオロエタン50g、アセトン50g、ジコハク酸パーオキシド25g、リン酸水素二ナトリウム15gおよびパーフルオロ-4-オキサ-5-ヘキセン酸ナトリウム376gを仕込んだ後オートクレーブ内の脱気、真空置換を数回繰返してから、攪拌しながら急速に75℃まで昇温し、四フッ化エチレン/エチレンの混合ガス(モル比85/20)を30kg/cm²まで圧入した。以下実施例1と同様に圧力低下分を四フッ化エチレン/エチレンのモル比55/47の混合ガスの導入により補い、5.5時間の反応により186gの共重合体を含むラテックスを得た。

上で得られたラテックスを10%食塩水を用いて塩析し回収した共重合体をアセトンおよび水による洗浄を繰返してから、充分乾燥し、窒素気流中で200℃15分間の熱処理を行つた。熱処理物を粉砕し、アセトン/水混合液で洗浄し充分乾燥してから、厚み1.5mmのシートにプレス成形した。該シートから幅4mm長さ127

mmの試験片を切出し、マンドレルラップテスト(Federal Specification L-P 390C)に供した結果180℃96hrの加熱後9本とも異常が認められなかつた。これに対して、既述同様の方法で製造した四フッ化エチレン/エチレン二元共重合体からなる試験片は全数クラックを生じた。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一